**Aplicações da Termodinâmica computacional a Aciaria**

André Luiz V. da Costa e Silva

2014

# Introdução

Durante um longo período do século passado os processos de aciaria foram desenvolvidos de forma basicamente empírica. Na década de 1940 iniciou-se o desenvolvimento significativo de metodologias para o tratamento de problemas de equilíbrio termodinâmico em ligas metálicas líquidas e, no final da década de 1960 a aplicação sistemática de modelos físicos e matemáticos, aliada ao desenvolvimento da área computacional, começou a viabilizar a compreensão dos principais fenômenos relevantes para a eficiência dos processos de aciaria.

Parte da complexidade associada a este desenvolvimento certamente se deveu às elevadas temperaturas de processo, que dificultam desde a simples observação do processo até a realização de medidas fundamentais ao acompanhamento e compreensão do processo. Adicionalmente, boa parte dos processos mais eficientes opera em condições distantes daquelas de equilíbrio termodinâmico e, embora o atual estado do conhecimento da cinética destes processos permita compreender este desvio do equilíbrio, muitas explicações preliminares foram baseadas em premissas que contrariavam a termodinâmica do processo. Hoje é bem estabelecido que o conhecimento do estado de equilíbrio, “para onde o sistema vai” é fundamental para o modelamento e compreensão dos processos que se passam e são concluídos ainda fora de equilíbrio. Por outro lado, processos que se passam próximo ao equilíbrio, ou em que o equilíbrio termodinâmico é, praticamente, atingido, envolvem sistemas muito complexos, multi-componente e, em geral, duas ou mais fases, não sendo tratáveis pelos métodos simplificados desenvolvidos antes da década de 1970.

Este cenário levou a duas conseqüências importantes:

a) fomentou o desenvolvimento de modelos empíricos ou semi-empíricos para o controle e projeto de processos de aciaria, com as limitações associadas a este empirismo, e

b) consolidou um relativo descrédito na capacidade da termodinâmica auxiliar no desenvolvimento e compreensão dos processos que ocorrem na aciaria.

A ênfase no ensino da termodinâmica focalizado nos métodos de cálculo baseados nos enfoques simplificadores ao invés da valorização dos conceitos fundamentais e do potencial da termodinâmica como ciência, contribuíram para esta segunda conseqüência, mesmo depois do desenvolvimento de técnicas alternativas mais modernas.

Assim, embora técnicas de cálculo termodinâmico automatizadas estejam estabelecidas e disponíveis desde de, pelo menos, da década de 1980, sua introdução na aciaria vem sendo lenta. Embora as ferramentas de cálculo disponíveis não sejam, em sua maioria, muito “amigáveis” (*user-friendly*) o autor acredita que a maior barreira à sua implantação em mais larga escala na siderurgia e, em particular, na aciaria, esteja ligada a dificuldade do ensino da termodinâmica se adaptar à disponibilidade dos novos métodos e novas ferramentas.

O objetivo deste curso é apresentar e discutir algumas aplicações da chamada “termodinâmica computacional” à solução de problemas de aciaria, destacando as vantagens e limitações desta técnica quando comparada às principais alternativas para a avaliação do estado de equilíbrio nos processos.

# Equilíbrios em aciaria

Os principais equilíbrios importantes em aciaria envolvem sistemas multi-fase tais como: metal-óxido (metal-escória, metal-refratário, metal-inclusões não-metálicas), metal líquido-metal sólido, metal-gás. Nestes sistemas, em vista da complexidade das ligas à base de ferro e dos processos de refino, todas as fases são multi-componentes, isto é, contém vários elementos químicos ou “espécies”. Assim, além da necessidade de se conhecer a tendência à reação química entre os elementos ou “espécies” presentes, é necessário conhecer como estes elementos ou espécies se comportam quando se encontram em solução em uma fase multi-componente.

Em função das elevadas temperaturas e da pressão moderada a baixa reinante nos processos de aciaria, o tratamento das misturas de gases é bastante simples, podendo ser realizado como se fossem misturas de gases ideais.

## Soluções Metálicas- o enfoque clássico

As soluções metálicas apresentam uma maior complexidade, pois se desviam significativamente do comportamento ideal. Evidência clara deste desvio é o chamado “efeito térmico das ferro-ligas” conhecido por todo aciarista - a dissolução do silício no aço, por exemplo, produz um efeito muito diferente, sobre a temperatura, do que a dissolução do manganês. Assim, foi preciso desenvolver uma metodologia que viabilizasse o cálculo da “tendência à reação química” (ou *atividade*) dos elementos em solução nos aços.

Um método de tratamento matemático que minimizasse operações matemáticas necessárias ao cálculo foi desenvolvido e consolidado na década de 1950. Nesta formulação, privilegiou-se a tabulação de valores que dependessem linearmente da temperatura e da composição química, considerando as ferramentas computacionais da época: papel, lápis, régua de cálculo e tábua de logaritmos.

A variação de energia livre associada ao processo de solução de um elemento no ferro liquido era expressa através de um coeficiente de atividade da lei de Henry () ou de uma “variação de energia livre de formação da mistura a 1%” (), relacionados através de:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Equação 1 |

Na Equação 1, *M* representa a massa atômica de um elemento, *R* a constante universal dos Gases e *T* a temperatura absoluta (K).

**CONCEITOS IMPORTANTES**

**Sistema:** É a porção do universo que estudamos. A única exigência fundamental para a definição de um sistema é que seja possível, sem nenhuma dúvida, definir se um ponto está dentro ou fora do sistema. (Isto implica que o sistema seja limitado por uma superfície fechada imaginária.)

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Sistema inclui refratários e atmosfera | Sistema metal-escória na panela |

**Propriedades**: Valores numéricos que indicam as condições de um sistema.

*Ex:* ***T****emperatura,* ***P****ressão,* ***V****olume, composição, Entalpia, são propriedades de um sistema.*

**Estado de um sistema:** É caracterizado pelo conhecimento das condições do sistema. Uma caracterização microscópica pode ser imaginada (conhecimento da posição, velocidade, etc. de todas as partículas de um sistema) ou pode se caracterizar o estado do sistema por suas propriedades macroscópicas, tais como pressão, temperatura, volume, etc.

**Processo:** É a variação das condições de um sistema.

*Durante um processo, calor ou outra forma de energia, assim como massa, pode entrar ou sair do sistema. O resultado final será uma alteração nas propriedades do sistema.*

**Variáveis**: Existem variáveis que só dependem do estado do sistema, e não de como este estado foi atingido. Estas são chamadas variáveis de estado ou propriedades. As demais, variáveis, cuja variação depende não apenas do estado inicial e final do sistema mas também de como o processo é executado, são chamadas *variáveis de processo*.

**Fase:** Uma parte homogênea de um sistema. Uma fase pode aparecer dispersa (separada, fisicamente, em vários pontos do sistema) como por exemplo, poeira no ar. Homogênea significa ser uniforme em composição, temperatura e pressão e ter a mesma estrutura em toda a parte. Um sistema heterogêneo é composto de mais de uma fase.

Uma evidência da busca pela praticidade dos cálculos está no fato que, até hoje, só se encontra valores tabelados para o efeito da temperatura sobre , que é linear, enquanto  é tabelado para 1873K, para evitar a expressão da variação exponencial com a temperatura, uma dificuldade de calculo na era “pré-calculadora eletrônica”.

A atividade de um elemento *i*, em solução no ferro, na presença de outros solutos *j* era então expressa como compreendendo um efeito da composição química e um coeficiente que refletiria o efeito das interações entre os solutos, obtido através deu uma expansão em série de Taylor do seu logaritmo decimal, visando, também, simplificar, tanto quanto possível, os cálculos.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Equação 2 |
|  | Equação 3 |

É evidente que, ainda assim, os cálculos resultantes não eram nada convidativos. Se, por exemplo, as interações de primeira ordem tivessem de ser consideradas, não era possível obter uma solução analítica, e o método de tentativa e erro era o único caminho possível. Naturalmente, a termodinâmica das soluções metálicas liquidas, mesmo simplificada por Wagner, Chipman, Elliott e outros, não se tornou um assunto muito popular nas aciarias.

## O problema das misturas de óxidos

Nos casos em que a presença de óxidos deve ser considerada, a situação se torna ainda mais complexa. A dificuldade em conhecer a estrutura das escórias e das misturas de óxidos, limita a possibilidade de prever a tendência a reagir dos óxidos presentes em escórias, refratários e inclusões não-metálicas, exceto nas situações mais simples (saturação e compostos de composição definida). Embora modelos termodinâmicos para prever o comportamento dos óxidos nestas misturas tenham sido formulados já na década de 1960, nenhum destes modelos é passível de tratamento “simplificado” o suficiente para as ferramentas “pré-calculadora”. Estabeleceu-se como alternativa a consulta a diagramas de fases ternários e, eventualmente a formulas empíricas que “ocultavam” o modelo de comportamento da escória (um exemplo interessante são as fórmulas para previsão de desfosforação em conversor, como a de Healy).

O cenário pré-calculadora, portanto, é representado pela necessidade de uso de dois ou três modelos termodinâmicos completamente diferentes para a previsão do comportamento dos solutos (dependendo da fase; gás, metal líquido ou óxidos-escória, refratário, inclusões), eventualmente associados à consulta a diagramas e, certamente associado a uma vasta consulta a tabelas de dados e coeficientes. O esforço despendido tanto na compreensão do problema, como no aprendizado dos métodos de solução, como na localização e consulta dos diagramas e tabelas de dados raramente era justificado pelos resultados obtidos pelo aciarista “típico”.

# A “termodinâmica computacional”

A percepção de que a determinação do equilíbrio de sistemas com diversos componentes e várias fases, com a precisão necessária para ser útil ao aciarista, não é prática com o emprego dos métodos descritos acima, aliada a disponibilidade de computadores e calculadoras a partir da década de 1970, levou ao desenvolvimento da chamada “termodinâmica computacional”.

## O equilíbrio como o mínimo de Gtotal a P e T constante

O conceito termodinâmico fundamental é a percepção de que em um sistema multi-componente, multi-fásico, a temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor de uma função termodinâmica do sistema, a sua energia livre de Gibbs.

Isto é, se conhecermos todas as fases que podem vir a se formar ( e pudermos calcular a energia livre de Gibbs de cada uma destas fases em função da Pressão, Temperatura, e composição química (%E1,E2,....En-1 )[[1]](#footnote-1) como indicado na Equação 4.

|  |
| --- |
|  |
| Equação 4 A energia livre molar de cada fase é uma função de P, T e da composição química da fase (quando *n* elementos estão presentes, *n-1* variáveis de composição são independentes) |

O mínimo de energia livre do sistema será obtido pela minimização da Equação 5, sujeita às limitações do conjunto de equações

|  |
| --- |
|  |
| Equação 5. A energia livre de Gibbs total do sistema é a soma da energia molar de cada fase, multiplicada pelo número de moles de cada fase. A ausência de uma fase no equilíbrio é caracterizada pelo número de moles desta fase igual a zero. |

|  |
| --- |
|  |
| Equação 6 Se a composição e o tamanho do sistema são definidos, a quantidade dos elementos presentes tem que se conservar (isto é, a soma da quantidade de cada elemento em todas as fase resulta na quantidade conhecida do elemento no sistema). Além disto, as composições de cada fase tem uma restrição associada a independência de *n-*1 variáveis. |

Assim, existem dois problemas importantes na termodinâmica computacional:

1. Como descrever a energia livre de Gibbs de cada uma das fases possíveis em função da temperatura, pressão e composição química e;
2. Como calcular a combinação de fases, suas composições e quantidades que resultarão em um mínimo da energia livre de Gibbs do sistema.

O segundo problema é, fundamentalmente, um problema matemático e não de termodinâmica. Para o engenheiro metalúrgico ou aciarista compreendê-lo é tão relevante como compreender os algoritmos de programação linear que conduzem a composição de carga de custo mínimo para uma aciaria elétrica.

O primeiro problema, tem duas vertentes:

Em primeiro lugar, é preciso formular modelos matemáticos que descrevam de forma satisfatória o comportamento das soluções reais. Presentemente, para cada tipo de fase envolvida em processos de aciaria (metal liquido, metal sólido, escória, inclusões, refratários e gás) há, pelo menos, dois modelos alternativos capazes de fornecer resultados satisfatórios.

Em segundo lugar, é preciso ajustar os coeficientes dos modelos às medidas experimentais. A termodinâmica ainda é uma ciência cuja capacidade de fazer previsões é limitada pela existência de dados experimentais. Uma vez ajustados os coeficientes de determinado modelo à determinada fase, armazena-se esta informação em “bancos de dados” termodinâmicos. Como a estrutura de termodinâmica é tal que as funções termodinâmicas de determinada fase são relacionadas entre si, basta escolher uma das funções para a constituição do banco de dados. A maior parte dos bancos de dados comercialmente disponíveis armazena descrições polinomiais da energia livre de Gibbs das fases, em função da composição química e da temperatura (e, no caso dos gases, da pressão).

Para o aciarista (ou metalurgista) moderno, é suficiente conhecer a estrutura da termodinâmica computacional, o que significa “o mínimo da energia livre de Gibbs” e como esta condição de equilíbrio se reflete no equilíbrio entre fases. Ao usar um programa de termodinâmica computacional, não é importante, para o usuário, conhecer em detalhe qual o modelo empregado para descrever cada fase, desde que este tenha sido adequadamente selecionado pelo desenvolvedor do programa. Da mesma forma, não é necessário buscar dados em tabelas ou gráficos, pois estes devem ter sido as fontes usadas no desenvolvimento do banco de dados, para ajustar os coeficientes. É necessário, entretanto, conhecer as limitações de uso (faixas de composição química, de temperatura, etc.) estabelecidas pelo desenvolvedor do banco de dados. Extrapolações alem dos limites recomendados podem levar a resultados não-confiáveis.

## Expressando a Energia Livre (G) das Fases

### A Energia Livre dos Elementos Puros

A maior parte das medidas experimentais realizadas em termodinâmica é calorimétrica. Assim, tradicionalmente tem-se acesso a valores experimentais de calores específicos (cp, em metalurgia é o mais útil) e entalpia (calor trocado a P constante).

Polinômios têm sido ajustados a medidas calorimétricas experimentais e o mais comum é o proposto por Kubaschewski:

|  |
| --- |
| *Cp=m3+m4 T+m5 /T2+m6 T2* |

As funções termodinâmicas são relacionadas entre si, como mostra a Equação 7

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Equação A entalpia (H), a entropia (S), o calor especifico a pressão constante (cp) e a energia livre de Gibbs (G) de uma fase são “visões” diferentes do comportamento termodinâmico desta fase e estão ligados, física e matematicamente entre si. | |

Assim, baseado na escolha de um polinômio para cp o modelo para G fica, também, definido, como mostra a Equação 8.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *H=* | *m1* | *+m3 T* | *+m4 T2/2* | *+m5 /T* | *+m6 T3/3* |
| *S=* | *m2* | *+m3 ln T* | *+m4 T* | *-m5 /(2T2)* | *+ m6 T2/2* |
| *G=* | *m1 - m2 T* | *+ m3T(1- lnT)* | *-m4 T2/2* | *-m5 /(2T)* | *-m6 T3/6* |
| Equação 8. As relações da Equação 7 definem o “modelo matemático” para G, desde que um polinômio tenha sido escolhido para o cp | | | | | |

É importante observar, também, que, conhecido G, é possível calcular todas as demais funções da fase em questão.

### O Zero das Funções de Energia

Conhecido o calor especifico das fases de um determinado elemento, é possível, através de integração, portanto, obter a sua entalpia.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura Entalpia das fases do ferro a 1 atm, referidas a HSER (a entalpia da fase mais estável é zero a 298,15K a 1atm) | Calor específico à pressão constante (1 atm) das fases do Fe |

### A escolha do modelo Físico-Quimico Modelo de Solução

A escolha do modelo físico-químico tem grande importância na capacidade de se obter uma boa descrição matemática para a energia livre de Gibbs de uma fase. De uma forma geral, para uma mistura, a energia livre de Gibbs é expressa como mostra a Equação 9:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Equação 9 |

Na Equação 9, o termo com sobrescrito “ref” representa a contribuição para a energia livre dos elementos não misturados, o termo com sobrescrito “conf” representa a contribuição configuracional para a energia livre (em geral associada a variação de entropia no processo de mistura), obtida diretamente do modelo físico-químico escolhido e o termo com o sobrescrito “xs” representa o desvio entre a realidade e o modelo escolhido, a chamada “energia de excesso”. Como os valores de  nem sempre são mostrados explicitamente pelos programas de termodinâmica computacional. Quando o efeito de sua escolha não é levado em conta corretamente, efeitos dramáticos podem ser observados. A Figura 2 apresenta um exemplo da contribuição configuracional para uma solução binária, em função do modelo de solução adotado.

|  |
| --- |
|  |
| Figura Efeito da escolha do modelo de solução sobre a contribuição “configuracional” da energia livre calculada. CEF é o “*compound energy formalism*” ou modelo de sub-redes [7]. A descrição adequada para uma estrutura CCC em que o carbono é intersticial seria a do CEF. Usar a descrição substitucional, neste caso, implicaria em compensar a diferença com um termo de “excesso” ajustado empiricamente. |

Em alguns casos, mesmo com um grande esforço de ajuste do termo de excesso, a descrição obtida é pouco adequada, como mostra a Figura 3.

|  |  |
| --- | --- |
| mgalsio_sl | mgalsiol |
| Figura Superfície *liquidus* do sistema MgO-Al2O3-SiO2  calculada empregando dois modelos diferentes para a energia livre de Gibbs do liquido. Embora o ajuste dos sistemas pseudo-binários individuais seja excelente com os dois modelos, é impossível reproduzir a extensão da imiscibilidade nos líquidos ricos em sílica usando o modelo de líquido iônico (direita), enquanto bons resultados são obtidos com o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (esquerda) (usado no banco de dados SLAG2 do programa Thermo-calc. | |

Por ocasião da avaliação de sistemas binários, visando obter descrições compatíveis para sistemas de mais alta ordem, é importante que os modelos físico-químicos sejam compatíveis em todos os sistemas binários, para que se possam obter descrições válidas. Um exemplo clássico é o tratamento dos carbonitretos presentes em aços, especialmente microligados e IF. A descrição atualmente aceita é de (Fe,Nb,Ti)1 (C,N, Va)1, empregando o modelo CEF. Assim, os binários relevantes precisam adotar este modelo para os compostos em questão.

# Exemplos de Aplicação

## Formulação de Problemas

O primeiro ponto importante na aplicação da termodinâmica à aciaria é, naturalmente, formular da melhor maneira possível o problema. Como não existem as limitações usuais (associadas ao método de cálculo), a formulação pode ser o mais objetiva possível.

A busca da solução do problema exige a definição de uma metodologia clara. A falta de uma metodologia é, muitas vezes, o motivo da dificuldade encontrada em resolver problemas termodinâmicos, especialmente em aciaria. A metodologia aqui recomendada envolve os seguintes passos:

1. a definição do problema real.   
    Nesta etapa é importante definir claramente o que se deseja saber, considerando que a termodinâmica poderá dar informações sobre estados de equilíbrio, principalmente,
2. A escolha da parte do problema a tratar, caso sejam necessárias simplificações.   
   Os problemas de aciaria em geral são bastante complexos e requerem algumas simplificações para ter solução viável. A escolha das simplificações pode ser crítica para a qualidade da solução. Muitas vezes, a simplificação fica “implícita” o que dificulta a compreensão da solução. O exemplo mais dramático, talvez, seja a consideração de que as diferentes fases dos sistemas de aciaria não tem a possibilidade de atingir o equilíbrio com o ar. O fato de que todo o processo de aciaria se passa em extremo desequilíbrio com o ar atmosférico é, talvez, uma das considerações mais freqüentemente esquecidas e uma das grandes dificuldades conceituais para os estudantes da aplicação da termodinâmica aos processos de refino.
3. A formulação termodinâmica do problema.  
   Por vezes a formulação termodinâmica do problema não é “óbvia” e pode ser uma dificuldade adicional para a solução.
4. A interpretação dos resultados.  
   Como nem sempre os sistemas atingem o equilíbrio nos processos de aciaria, a interpretação dos resultados dos cálculos termodinâmicos é muito importante para a completa solução do problema.

## As informações necessárias para o cálculo de equilíbrio

É essencial compreender que o cálculo de um equilíbrio qualquer implica na solução de um sistema de equações simultâneas. A matemática indica que há um número de incógnitas aceitável para um sistema de equações: havendo incógnitas demais, o sistema não pode ser resolvido de forma única e, havendo equações demais, o problema só pode ser resolvido se as equações forem dependentes. Em termodinâmica, a relação entre o número de equações a resolver e o número de variáveis é expresso através da regra das fases de Gibbs:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Equação |

Usualmente, em termodinâmica computacional, interpreta-se esta regra como estabelecendo que: Se não definimos *a priori* que determinada fase deve estar presente, precisamos definir C+2 variáveis (onde C é o número de constituintes ou elementos) para que o sistema de equações tenha solução possível e única[[2]](#footnote-2).

## Temperaturas de Transição

As temperaturas em que as transformações de fases ocorrem são informações importantes para o projeto e controle do processamento de aços. No caso da aciaria, conhecer as temperaturas *liquidus* e *solidus* é particularmente interessante, para ajuste dos processos de vazamento e lingotamento.

Classicamente estas informações podem ser obtidas em diagramas de equilíbrio de fases, como mostra a Figura 4.

|  |  |
| --- | --- |
| fec |  |
| Figura Em sistemas simples a temperatura *liquidus* pode ser obtida de diagramas de fase convencionais. Em sistemas com mais de três componentes, outras representações gráficas precisam ser adotadas para apresentar as temperaturas de transformação de fase. | |

Quando se tem mais de três componentes, outras representações precisam ser adotadas. A representação mais simples é um gráfico da quantidade de cada fase presente, em função da temperatura. Este gráfico é equivalente a acompanhar as transformações que o aço sofre ao longo do resfriamento (ou do aquecimento).

|  |  |
| --- | --- |
| um%20aco%20editado | liquidus%20editado |
| Figura Um gráfico de fração de fase em equilíbrio em função da temperatura para um aço com 0,4%C, 0,7%Mn, 0,3%Si e 0,015%S. Esta representação permite examinar a seqüência de fases formadas e a temperatura de transição (*liquidus e solidus*, por exemplo, na figura da direita) | |

Naturalmente, diagramas em que somente um dos elementos varia também podem ser uma ferramenta útil para avaliar o efeito dos diferentes solutos sobre as temperaturas de transição, como mostra a Figura 6.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura Seções “isopletas” de diagramas de equilíbrio de fases em sistemas complexos. Embora seja possível acompanhar as fases que se formam e o efeito do elemento escolhido (S, no caso) sobre as temperaturas de equilíbrio, a regra da alavanca não se aplica nestas seções, e a quantidade de fases presentes não pode ser prevista. Os diagramas do tipo da Figura 5 são mais úteis para este fim. | |

## Partição de Solutos

Os programas de termodinâmica computacional podem ser empregados, através de interfaces, como sub-rotinas em programas mais complexos, por exemplo, modelos de solidificação. Entretanto, quando não se usa diretamente os programas de termodinâmica computacional no modelamento de solidificação, é possível obter os coeficientes de partição entre líquido e sólido para ligas simples ou complexas. Neste caso, é possível definir funções auxiliares que apresentem a razão entre o teor do elemento considerado no líquido e no sólido.

É interessante observar que o coeficiente de partição só é constante ao longo da solidificação se as linhas dos diagramas forem retas. Além disto, em geral, a presença de outros solutos afeta o coeficiente de partição, de modo que os valores obtidos por termodinâmica computacional são, em geral, bastante mais precisos do que os obtidos de diagramas ou compilações e podem ser calculados exatamente para liga de interesse.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | Figura Calculadas as fases de equilíbrio para um aço com 0,06%C, 0,4%Mn e 0,02%S, é possível identificar o intervalo de solidificação de equilíbrio. Neste intervalo, ocorre a transformação de Liquido para CCC. É possível apresentar, também, a variação da relação entre o teor de cada elemento no Líquido e no Sólido, a chamada razão de partição, que controla a segregação. |

## Equilíbrios metal escória

### Saturação da Escória do Conversor em MgO

Conhecer a solubilidade do MgO em escórias de conversor é importante para o controle da agressividade aos refratários. Embora seja possível consultar diagramas em fontes tais como o Slag Atlas, em geral a informação é limitada a, no máximo, sistemas de quatro óxidos. A verdadeira informação desejada é a a temperatura *liquidus* de escórias contendo CaO, FeO, Fe2O3, Al2O3, SiO2, MgO e MnO, na região em que a fase primária é o MgO. Varias correlações empíricas já foram apresentadas na literatura para obter esta solubilidade. A complexidade experimental limita o número de fatores que podem ser tratados nestas formulas empíricas. A termodinâmica computacional apresenta uma vantagem significativa.

A solubilidade de uma constituinte (o MgO) em uma fase (a escória) pode ser obtida através de duas estratégias, exemplificadas no caso do diagrama binário da Figura 8. A condição termodinâmica que caracteriza uma linha *liquidus* (ou qualquer linha que expresse o limite de solubilidade de um constituinte em uma fase) é a presença “limite” da fase, expressa como a exigência de que a fase tome parte do equilíbrio, e que sua quantidade (ou fração no sistema) seja nula. (Ao exigir-se que a fase exista, esta condição “gasta” um grau de liberdade, logo só se pode fixar C+1 condições, em não mais C+2).

No caso simples do binário, 3 condições (tamanho do sistema, pressão e temperatura ou composição do sistema).

|  |
| --- |
|  |
| Figura Os pontos sobre a linha *liquidus* podem ser obtidos de duas formas: variando a temperatura, até atingir o ponto em que o líquido aparece ou desaparece ou variando a composição até que o líquido aparece ou desaparece. Em termodinâmica computacional, está condição é obtida definindo-se que o líquido tem de estar presente no equilíbrio, porém com fração de massa igual a zero. |

Para aplicação repetitiva, por exemplo em um programa de controle de conversor, pode ser conveniente produzir uma curva de regressão multi-variada, evitando a necessidade do uso da termodinâmica computacional “on-line”. Resultados de uma aplicação deste tipo são mostrados na Figura 9.

|  |
| --- |
|  |
| Figura Correlação entre a temperatura *liquidus* calculada por Thermo-calc (banco de dados SLAG2) e formula estatística desenvolvida. |

### Controle de inclusões não-metálicas em aços especiais

Alguns aços modernos (tais como aços para cordoalha de pneus e aços para molas de válvula de motores de combustão interna, por exemplo) têm requisitos de limpeza interna extremamente rigorosos. Com alguma freqüência, os critérios de limpeza exigem a formação de inclusões de alta deformabilidade (baixo ponto de fusão, de forma geral) e a eliminação de inclusões ricas em alumina (importante para a vida à fadiga, por exemplo). Nestes casos, adições de alumínio não são desejadas e o controle da absorção de alumínio (proveniente de contaminação da escória ou de ferro-ligas) é critico para se garantir a formação das inclusões desejadas.

Assim, por exemplo, para um aço contendo 0,8%C, 0,6%Mn e 0.3%Si, é interessante garantir que as inclusões formadas no resfriamento, no sistema MnO-SiO2-Al2O3 tenham baixo ponto de fusão (visando deformabilidade na conformação posterior do arame). É possível calcular as concentrações de alumínio e oxigênio em solução no aço que conduzirão a estas inclusões, como mostra a Figura 10. A obtenção destes teores de alumínio (e oxigênio) em solução só é possível através do controle cuidadoso da escória do forno panela. As Figuras 2b e 2c mostram as condições calculadas para as escórias de forno panela usadas no refino deste aço. De posse destes resultados, é relativamente fácil selecionar faixas mais favoráveis de composição de escórias para desenvolver, experimentalmente, o processo de elaboração.

|  |
| --- |
|  |
| Figura Equilíbrio aço (0,8%C, 0,6%Mn e 0.3%Si)- MnO-SiO2- Al2O3 a 1823 K. As linhas tracejadas indicam saturação. A linha sólida indica o teor de alumínio no aço, em ppm. |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura Efeito da basicidade da escória e do teor Al2O3 na escória sobre o teor de Al e O do aço) (a esquerda, %Al2O3=5; a direita V=1,2). | |

A seleção e o uso de escórias em forno panela tem sido uma ferramenta crítica no desenvolvimento de aços especiais, em que a limpeza interna é critica. A Figura 12 mostra os resultados de cálculos realizados no desenvolvimento de um roteiro de elaboração para um aço de construção mecânica de elevada limpeza interna, em que os teores de Al e O total são críticos.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 12 Resultados experimentais (3 corridas, C1 a 3) e valores calculados de Al e O em solução (1823 K), em equilíbrio com a escória de forno panela, para um aço C-Cr-Mn. |

## Desoxidação por Alumínio

Há duas formulações viáveis para este problema. Ambas assumem, naturalmente, que o aço (com o desoxidante e o oxigênio em solução) e o produto de desoxidação atingem o equilíbrio.

A primeira simplificação usual é que este equilíbrio não é influenciado por nenhuma outra fase (escória, ou ar).

### Formulação “usual”: Produto de Solubilidade

|  |
| --- |
| Figure1%20better%20calpha539 |
| Figura Conhecido o produto de solubilidade do óxido, o alumínio total adicionado pode ser calculado como a soma da quantidade de alumínio que ficará em solução no aço (%Alf) e a quantidade de alumínio que se transforma em alumina. |

Conhecido o produto de solubilidade, é possível calcular o teor de alumínio que estará em solução (%Alf), em equilíbrio com o oxigênio final (%Of), desejado (Figura 13).

Para que reste este teor de alumínio em solução, no equilíbrio (ao fim da reação entre Al e O) é necessário que a quantidade de oxigênio excedente (%Oi -%Of) se combine com o alumínio e forme alumina. Esta quantidade de alumínio pode ser calculada pela estequiometria da alumina.

A soma das duas quantidades de alumínio resulta na quantidade total de alumínio a adicionar, supondo que não ocorram perdas por oxidação ao ar ou pela escória.

Esta formulação é baseada no fato de que usualmente temos acesso a informação sobre o produto de solubilidade. Não é a mais simples nem a mais direta, entretanto.

### Uma formulação direta para o problema da desoxidação

Supondo que a desoxidação por alumínio de um aço se passe ate atingir o equilíbrio, a quantidade de alumínio a adicionar, no vazamento, é definida pelo teor de oxigênio inicial do aço e o teor de oxigênio desejado, em solução no aço, ao fim da desoxidação. O problema pode ser formulado, então, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 Calculo da adição teórica de alumínio para a desoxidação de um aço

|  |  |
| --- | --- |
| Condições definidas para o Cálculo | Resultado do Cálculo |
| Sistema composto por Fe-Al-O, C=3.  Condições (F=5):  Tamanho do sistema= 106 g (1 ton de aço)  %O total= 600 ppm  %O no aço= 6 ppm  T=1873 K (1600oC)  P=105 Pa (1 atm) | a)Fases Presentes:  998,7 kg de aço líquido contendo O=6ppm %Al=0,02%  1,3 kg de Alumina Al2O3  b) Quantidade total de Alumínio no sistema: 875 g |

O resultado indica que o oxido formado será, efetivamente, alumina e que a quantidade teórica de alumínio a adicionar para esta desoxidação é de 0,875 kg/t de aço. Naturalmente, neste exemplo, o rendimento do alumínio e a eventual presença de escória não foram considerados, para facilitar a compreensão da sua formulação.

## Balanços Térmicos

Um balanço térmico, em siderurgia, normalmente é a expressão da conservação de energia, a pressão constante, uma vez que a maior parte dos processos importantes em aciaria se passa a pressão constante (não necessariamente a pressão ambiente, mas a pressão constante).

A conservação de energia a pressão constante pode ser expressa como conservação de entalpia, isto é:

*Entalpia Inicial= Entalpia Final*

*ou*

*Entalpia Inicial- Perdas+ Energia externa Introduzida (elétrica, por exemplo)= Entalpia Final*

Naturalmente esta expressão só será correta se todos os cálculos de entalpia considerarem o mesmo “zero”. Como o “zero” de entalpia de todos os dados termodinâmicos constantes nos bancos de dados de termodinâmica computacional é definido como o SER, os cálculos de conservação de entalpia são bastante simples. Além disto, é importante observar que a entalpia é uma função termodinâmica como outra qualquer (P ou T, por exemplo) e pode, portanto, ser estabelecida como condição em um cálculo termodinâmico.

Assim, o balanço térmico, em termodinâmica computacional, envolve, normalmente, fixar a entalpia total como condição de cálculo.

### Efeito térmico da adição de Fe-Si ao aço

Supondo que se adicione 0,3% de silício a um aço, sob a forma de Fe-Si 70%, deseja-se determinar qual a temperatura final. Este problema é resolvido, normalmente, através de um balanço térmico, em que se assume a conservação de energia. A formulação neste caso envolve considerar que a entalpia do sistema é constante.

Tabela 2. Calculo do efeito térmico de uma adição de Fe-Si

|  |  |
| --- | --- |
| Condições definidas para o Cálculo  Sistema composto por Fe-Si, C=2. | Resultado do Cálculo |
| a) Primeiro cálculo:  Aço sem silício. Condições (F=4):  Tamanho do sistema= 106 g (1 ton de Fe)  %Si no aço= 0  T=1873 K (1600oC) P=105 Pa (1 atm) | a)Fases Presentes:  1000 kg de aço líquido  Entalpia= 1,34x109J |
| b) Segundo cálculo  Liga Fe-Si (ad.3 kg de Si) Cond. (F=4):  Tamanho do sistema= 4286 g de Fe-Si  %Si na liga= 70  T=298 K (25oC) P=105 Pa (1 atm) | b) Fases presentes:  Si metálico e FeSi  Entalpia= -1,46x106J |
| c) Terceiro cálculo  Aço com Si. Condições (F=4):  Tamanho do sistema= 106+4286 g  %Si no aço= 0,3  Entalpia=1,34x109 J+(-1,46x106 J)  P=105 Pa (1 atm) | c) Fases presentes:  1,0043x106 g de aço líquido contendo %Si= 0,3  T=1870.31K (1597.16 C) |

## Solidificação

Como visto anteriormente, é possível prever as fases de equilíbrio no resfriamento de uma liga. Nem sempre a solidificação do aço ocorre em equilíbrio, entretanto.

Um modelo simplificado usado com freqüência para estimar o que ocorre na solidificação é o modelo de Scheil, em que não é necessário assumir equilíbrio completo, mas apenas equilíbrio na interface S-L. O modelo básico de Scheil considera que os solutos se mantêm completamente homogeneizados na fase líquida e que não ocorre nenhuma homogeneização na fase sólida (em equilíbrio, assume-se que a fase sólida se homogeneíza ao longo da solidificação de forma que é perfeitamente uniforme ao fim do processo, não ocorrendo segregação, portanto).

|  |
| --- |
|  |
| Figura Progresso da solidificação unidirecional de uma liga com composição Co, em condições em que ocorre homogeneização total do líquido e não ocorre nenhuma homogeneização do sólido. Embora em (b) as composições na interface possam ser obtidas do diagrama de equilíbrio, as frações das fases não podem ser obtidas pela “regra da alavanca” pois o sólido não tem composição homogênea. |

Uma limitação da aplicação do modelo “clássico”de Scheil a aços é relacionada aos elementos intersticiais. O carbono e o nitrogênio, em função da elevada difusividade no aço sólido, são capazes de se redistribuir no sólido, durante a solidificação. Assim, o chamado modelo de “equilíbrio parcial” pode ser mais preciso no caso de aços, quando se considera que os intersticiais se homogeneízam completamente, Tanto o modelo de Scheil como o modelo de equilíbrio parcial estão implementados em programas de termodinâmica computacional como Thermo-calc. A Figura 15 compara diferentes modelos aplicados a solidificação do aço M2 e os resultados experimentais de temperatura *solidus*. A seqüência de fases prevista é correta e o acerto da temperatura *solidus*, razoável.

|  |
| --- |
|  |
| Figura Cálculo da evolução da solidificação do aço M2. Os resultados de equilíbrio são comparados com o modelo de Scheil e com o modelo do equilíbrio parcial, em que se assume a homogeneização do carbono no sólido. Os triângulos, a direita, representam resultados experimentais de temperatura *solidus*. |

1. Em geral, estas variáveis são suficientes para definir o estado de uma fase e, conseqüentemente, suas propriedades termodinâmicas. Exceções ocorrem quando campos externos, por exemplo, influenciam o comportamento das fases, o que é muito raro e praticamente nunca ocorre em aciaria. [↑](#footnote-ref-1)
2. Isto é equivalente a imaginarmos quantas “coordenadas” precisam ser definidas para localizar-se um ponto em um diagrama de equilíbrio de fases: Em um sistema de dois elementos (C=2), por exemplo, precisamos definir a Pressão (todo diagrama binário T versus composição é um corte a pressão constante), a temperatura e a composição para identificar as fases presentes e precisamos definir o tamanho do sistema para conhecer suas propriedades (isto é, precisamos fornecer 4 variáveis: P, T, %*i,* ***n***, neste caso). [↑](#footnote-ref-2)